

# 公開特許公報



特 許 願 (特許法第50条第1項の  
規定による特許出願)  
(イ)種別なし

昭和49年10月31日

特許庁長官 齋藤 英 雄

1. 発明の名称 レソノグラフ装置を用いた  
乳あるいはホエーの連続的脱塩方法
2. 発明者 ソウヘン トウゴク ショウケン カイ  
住 所 神奈川県横浜市戸塚区森沢町1154  
氏 名 ぐみさわ 英一 3-507  
氏 名 富 田 守 (ほか1名)
3. 特許出願人  
住 所 大阪府北区堂島浜通1丁目25番地ノ1  
氏 名 (003) 旭化成工業株式会社 (ほか1名)  
氏 名 代表者 宮 崎 隆  
氏 名 代理人 平 100  
住 所 東京都千代田区有楽町1丁目5番地  
氏 名 有楽町ビル406号室 電話(212) 7850番  
氏 名 (5950) 井原士 三 宅 正 夫  
5. 添付書類の目録  
(1) 明細書 1 通  
(2) 図 面 1 通  
(3) 願書副本 1 通  
(4) 委任状 各 1 通  
(5) 特許法第50条第1項の適用を請求する書面 1 通  
(6) 特許法第50条第4項に規定する書面 1 通

①特開昭 51-51548

④公開日 昭51. (1976) 5. 7

②特願昭 49-124877P

②出願日 昭49. (1974) 10. 31

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

7212 4P  
66JP 4A  
6P26 21

②日本分類

34 G0  
1307D4J  
34 C1

①Int. Cl.

A25C P/14  
A25C 21/00  
A01J 11/00  
B01D 13/02

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

乳あるいはホエーの連続的脱塩方法

### 2. 特許請求の範囲

膜及び陰イオン交換膜を装層した多室式電気透析槽を段階的に複数個用いるイオン交換膜多段電気透析による乳あるいはホエーの連続的脱塩方法において、陰イオン交換膜として被脱塩乳あるいはホエーの脱塩率の向上と共に次第に陰イオン濃度の低下した陰イオン交換膜を用いることを特徴とする乳あるいはホエーの連続的脱塩方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は乳あるいはホエーの連続的脱塩方法に関する、更に詳しくは、異なる陰イオン濃度の陰イオン交換膜をそれぞれ装層した複数の電気透析槽を直列に組合せた装置を用いることにより、各透析槽における被脱塩液のpHの変化を抑制し、もつて乳糖の損失を低減させることを特徴とする乳あるいはホエーの連続的脱塩方法に関する。

従来、イオン交換膜を用いて乳あるいはホエー

を脱塩する方法においては、一種類の陰イオン交換膜及び一種類の陰イオン交換膜よりなる多室式電気透析槽を用いてバッチ式あるいは連続的に電気透析を行う方法が知られている。これらの方法においては、イオン交換膜としては、比較的導電率が高く、非重合性添加剤の少い、緻密な、従つて陰イオン選択透過性の大きい（高陰イオン輸送）膜が好んで用いられて来た。しかしながら、陰イオン交換膜として、この様な緻密で陰イオン輸送の高い膜を装層した電気透析槽にて乳あるいはホエーの脱塩を行う場合には、脱塩率の向上と共に乳あるいはホエーのpHが大きく低下するという大きな欠点がある。すなわち、pHの低下によりもたらされる効果は(1)以後の殺菌、濃縮、乾燥工程で乳又はホエー中の蛋白質の凝集沈殿を生ずること、(2)電力が透析以外に水の分解に消費されるので、電力原単位が悪くなること、及び(3)濃縮室液のpHが高くなり難溶性水酸化物が沈着し、長期運転が不可能となること等である。そのため、前記従来法の工業的実用化は事実上不可能に近いものであ



は陰極液として各電気透析槽 23、24、25、26 の陰極室に供給して後廃棄するかそのまま廃棄する。塩水側の濃縮液は、それぞれ各タンクに備えられたポンプ 27、28、29、30 により、各透析槽の濃縮室成分 31、32、33、34 に循環することによつてなされる。なお 35 は弱酸性の陰極用電極液及び細結液として使用する塩溶液を入れるタンクである。

本発明の方法の特色は、乳又はホエーの脱塩において pH 低下及び乳糖の損失を防止するために、先ず、陰イオン輸率の大きい陰イオン交換膜を使用して pH が実質的に減少しない範囲で脱塩を行ない、次いで低陰イオン輸率の小さい陰イオン交換膜を使用して実質的に pH を低下させることなく脱塩を行なう点にある。本発明においてこのような操作を行う理由は、ホエー、脱脂乳等は食塩溶液のような単一成分のイオン種がほとんどを占める塩溶液と異り、特にマイナスイオンとして塩素イオン、クエン酸イオン、リン酸イオン、乳酸イオン等、分子種及び構成原子数の小なるものから

大なるものまでを含み、更に灰分以外に乳糖、蛋白質を含有することに起因する。

次に、本発明の理解を容易にするために、pH 6.0、全固形分 20% のホエー溶液中の灰分を 90% 脱塩する目的で本発明者等が行つた比較試験について説明する。

試験 1 は輸率の高い陰イオン交換膜（陰イオン輸率 0.98；旭化成製 Aciplex OA-2；以下 A 膜という）のみを用いた透析装置にてホエーをバッチ方式で脱塩を行つたものである。

試験 2 は輸率の低い陰イオン交換膜（陰イオン輸率 0.65；旭化成製 Aciplex A-211；以下 B 膜という）のみを用いてバッチ方式で脱塩を行つたものである。

各試験において、脱塩の経過時間と共に灰分の脱塩率及び pH の変化を測定した。その結果を第 2 図～第 5 図に示す。各図中、破線は試験 1、実線は試験 2 にそれぞれ対応する。

各試験の実施の方法は次に示す通りである。

試験 1

陰イオン交換膜として A 膜を使用し、陰イオン交換膜として Aciplex OA-1（旭化成 K.K.）を使用し、純粋室（脱塩される室）30 室を有し、有効膜面積  $288\text{ cm}^2$  をもつ、イオン交換膜電気透析装置を用いて試験を行つた。まず 10% 濃度の乳糖溶液を純粋側に入れ、濃縮側には水を入れて電圧をかけずに 1 時間静置させ、乳糖の濃縮側への移行がほとんどないことを確認した。続いてノルウエー産のゴーダ型チーズホエーパウダーを 20% 濃度に溶解したホエー 10ℓ を灰分の 90% を除去するまで電圧で脱塩した。濃縮液はその pH が 4～6 となるよう 0.01N 塩酸を用いて pH を調整し、又その電気伝導度がホエー側とほぼ同じになるまでで希釈した。

試験 2

陰イオン交換膜として B 膜を使用し、陰イオン交換膜として Aciplex OA-1（旭化成 K.K.）を使用し、試験 1 と同じく装置を組み立てた。まず試験 1 と同じく、乳糖溶液を用いて濃縮側への乳糖の移行がほとんどないことを確認した。続いて試験 1

と同じ条件でホエー 10ℓ を脱塩した。ただし、濃縮側の濃縮液による pH 調整は行なわなかつた。

第 2 図～第 5 図より明らかなように、試験 1 及び 2 を比較すれば、陰イオン交換膜として、B 膜を用いた場合には pH の低下がほとんどみられないのに対して、A 膜を用いた場合は、脱塩率 70% 以上となる点で pH の低下が著しい。そして乳糖の損失という点を除けば、低輸率の陰イオン交換膜を使用した試験 2 の結果がすべてにおいてよい結果を示している。又、試験 1 の場合の pH 低下は第 3 図及び第 2 図より脱塩率 50% あたりから始まり、70% 脱塩率以上の所で特に著しいが、脱塩率 50% 以前の両者の有意差は小さい。試験 2 の乳糖の損失は 50% 脱塩率の所で 2.2% の損失を示し、70% 脱塩率の所で 3.1% の損失を示した。従つて第 2 図より約 70% 脱塩率までを試験 1 の方法で脱塩し、それ以後 70% 脱塩率までの脱塩を試験 2 の方法で実施するという二段の脱塩を行なえば、乳糖の損失を無視してホエーの高率脱塩を行なうことができる。

pH低下に就いては、試験1では約50%の脱塩率から徐々に低くなり、75%脱塩率あたりで5.9のpHを下まわつて以後顕著なpH低下がみられるので、50~75%の脱塩率までを試験1の方法で脱塩し、以後を試験2の方法で脱塩するのが適当である。

以上はホエーの脱塩の場合であるが、脱脂乳を脱塩する場合も同様な結果を示す。

以上、本発明の基礎技術をホエーを例にとり説明したが、pHの低下をもたらす脱塩率は使用する原料及び陰イオン交換膜により異なる。pH低下現象が生ずるのは、透過しやすい陰イオン（乳の場合、主に塩素イオン）が減少して、透過しにくいタエン酸等の陰イオンの占める割合が増えるためと考えられる。従つて、乳及びホエーの脱塩率が向上し、透過しやすいイオンが減少してくるに伴い、順次段階的に陰イオン輸率の低い陰イオン交換膜を組み込んだ電気透析槽で脱塩することによりpH低下を脱塩操作に支障のない範囲にとどめることができる。

本発明の方法の発法として、本発明の方法で生ずる若干の乳糖損失をさらに低下させるために乳又はホエー中の一部の陰イオンを0.1イオンに交換し、高陰イオン輸率の膜による脱塩装置の比率を大きくして脱塩することも可能である。また、同様に、陰イオンの軟化処理を組合せることも可能である。更に、乳糖と同様の分子を含み、且つ乳と類似の塩組成を有する糖液の脱塩も同様に本発明の方法によつて行うことができる。

#### 実施例1

##### ホエーの90%脱塩

有効膜面積 $288\text{ cm}^2$  ( $18\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ )をもつイオン交換膜電気透析装置で、稀釈室30室を有する電気透析槽4基からなり、稀釈側循環タンク及び濃縮側循環タンクが順次オーバーフローできるように各透析槽ごとに併置されている第1図に示すごとき連続式脱塩装置で実験を行なつた。なお、各段の透析槽に装荷した陰イオン交換膜の輸率は表1に示されるべきものであり、また陰イオン交換膜は各段とも通常の陰イオン交換膜

本発明の方法はまず陰イオン輸率の高い陰イオン交換膜で脱塩を行い、脱塩度の向上に伴い段階的に陰イオン輸率の低い陰イオン交換膜で脱塩する方法であるが、陰イオン輸率の変化を逆転させた場合には、脱塩中に乳糖を損失し、かつpHも低下し、欠点のみが増大するという悪い結果となる。

本発明の方法によつて得られる利点は次の通りである。

- 1) ホエー又は乳の灰分を高率に除去する場合、pHの低下がほとんどない脱塩操作が得られ、以後の殺菌、濃縮、乾燥を容易に行いうる。
- 2) pH4.6程度の酸ホエーを脱塩した実施例3からわかるように脱脂も十分に行いうる。
- 3) 脱塩工程での乳糖損失は、通常1%以下であり、陰イオン輸率の高い膜のみによる脱塩に比較し遜色がない。
- 4) 試験1、2の比較からも明らかなように、高率脱塩部での処理能力が大きく上昇する。
- 5) 濃縮液側のpH調整を行う操作が不要となり、簡略且つ効果的な連続方法が可能である。

(Aniplex OX-1;旭化成E.E.)を装荷した。

まず、10%濃度の乳糖溶液を稀釈室に入れ、常圧はかけずに、1時間脱塩し、乳糖の濃縮側への移行がほとんどないことを確認した。続いて、ノルウエー産のボード型チーズホエー粉末を20%濃度に溶解したホエー溶液を用い、90%脱塩を行なつた。原料ホエーの供給は脱塩時の電気伝導率(K)が、ホエーの90%脱塩時の電気伝導率(K)= $460\text{ }\mu\text{V/cm}$  ( $20^\circ\text{C}$ )を維持するよう供給された。

その結果、供給したホエーは1時間当り15.5ℓ (pH6.0、組成：全固形分20.0%、乳糖10.1%、灰分1.80%)であり、脱塩されたホエーは1時間当り16.0ℓ (組成：全固形分17.7%、乳糖15.5%、灰分0.175%)であり、pHは5.8であつた。乳糖の損失率は0.8%であつた。

この時の運転条件及び試験結果を併せて表1の如くである。

表 1

	1 段	2 段	3 段	4 段
使用陽イオン交換膜の陽イオン輸率	0.98	0.98	0.75	0.65
電流効率	0.90	0.77	0.89	0.89
各段砂塩率(%)	55	73	84	90
各段乳糖損失(%)	<0.1	<0.1	0.5	0.3
ホエー pH	6.0	5.9	5.8	5.6
濃縮倍率 (純水 4.5 l/hr)	2.5	6.2	4.8	4.0

ホエー及び濃縮液の pH 調整は必要とせず、イオン交換膜への結白及び無糖スケールの発生は認められなかつた。

各段の電気透析後へ投入される陽イオン交換膜が同一種類の比較例 1 及び 2 を実施例 1 と共に表 2 に示す。

実施例 1 に比較し、従来の方が(表 2 の比較例 1 の方)で実施した場合は、電流効率が低く、ホエーの pH 低下が起るので、1 時間当り、114 ml の 1 N NaOH を 4 段目の透析槽に添加することにより生成ホエーの pH を 5.8 に保つた。このためホエー純度は 10.5 g/hr にまで低下した。さらに、濃縮液の塩スケールの生成を防ぐため、濃縮液の pH を 5.8 に保つのに、使用した 0.1 N HCl は 380 ml/hr であり、且つ、これらの pH 調整は非常に複雑である。

一方表 2 の比較例 2 の方法では、pH 調整を必要とせず、電流効率もよく pH 低下も少ない等、従来の欠点はすべて克服されている。しかし乳糖損失が 4% であり、又、処理能力も実施例 1 の方法に比較して著に大きいものではない。実施例 1 の脱塩法は、本発明の条件を満足する方法であり、pH 調整を必要とせず、電流効率もよく、pH 低下も少ない等、従来の欠点はすべて克服されている。

#### 実施例 2

脱脂乳の 8.8% 脱塩

表 2

使用陽イオン交換膜の種類	1 段 2 段 3 段 4 段				濃縮液の pH	乳糖損失率 (%)	電流効率 (%)	生成ホエーの pH
	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2				
比較例 1	0.98	0.98	0.98	0.98	10.5	<0.1	114	5.8
比較例 2	0.98	0.98	0.98	0.98	15.5	0.6	0	5.8
実施例 1	0.98	0.98	0.98	0.98	15.5	0.6	0	5.8
実施例 2	0.98	0.98	0.98	0.98	15.5	4.0	0	5.8

実施例 1 に用いたものと同じ装置にて陽イオン交換膜は表 2 に示す如き輸率を有するものを各段に装着し、また陽イオン交換膜は全段の透析槽に通常の陽イオン交換膜を装着した。まず、実施例 1 と同じく、乳糖溶液を新鮮水に入れて希釈し、濃縮液への移行がほとんどないことを確認した。続いて脱脂乳を 1.6% 濃度に溶解して、8.8% 脱塩を行なった。原液脱脂乳の濃度は最終段の電気伝導率が(脱脂乳の 8.8% 脱塩時の値)が 200 にあいて 480 mV を維持するよう供給された。

その結果、供給した脱脂乳溶液は 4.20 g (乳糖 6.6、組成：全固形分 16.1%、乳糖 8.74%、灰分 1.37%) であり、生成した脱脂乳溶液は 1 時間当り 6.27 g (組成：全固形分 14.7%、乳糖 8.54%、灰分 0.27%) であり pH は 6.7 となった。乳糖の損失率は 0.8% であつた。

この時の運転条件及び試験結果を示せば表 3 の如くである。脱脂乳及び濃縮液の pH 調整は不要であり、イオン交換膜への結白及び無糖スケールの発生は認められなかつた。

表 3

	1 段	2 段	3 段	4 段
使用除イオン交換樹脂率	0.98	0.75	0.65	0.65
各段脱塩率(%)	40	59	72	80
各段乳糖損失率(%)	<0.1	0.4	0.3	0.1
脱脂乳 pH	6.6	6.6	6.6	6.7
濃縮液 pH	6.7	6.3	5.5	5.0

本脱塩法を従来法に従って脱塩した場合と比較すれば表 4 の通りである。

表 4

使用除イオン交換樹脂率	脱脂乳 pH				乳糖損失率(%)				濃縮液 pH			
	1 段	2 段	3 段	4 段	1 段	2 段	3 段	4 段	1 段	2 段	3 段	4 段
比較例 3	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	6.7	6.7	6.7	6.7
実施例 2	0.98	0.75	0.65	0.65	0.98	0.65	0.65	0.65	6.7	6.3	5.5	5.0

A 粉を使用した比較例 3 においては、脱脂乳原液の pH 調整を行なわないと、pH 5.6 の脱脂脱乳糖液が生成し、以後の殺菌、濃縮等の条件に耐えられないため、この方法においては、4 段脱乳糖において生成脱乳糖液の pH が 6.7 となるよう pH 調整を行なった。又濃縮液ではカルシウムやマグネシウム塩からなるスケールを防止するため、イオン交換樹脂による軟化処理を要した。

実施例 2 は、比較例 3 に比較し、乳糖損失は若干大きいものの濃縮効率は大きくなり、処理能力は 50% も上昇し、また脱乳糖の pH 調整、濃縮液のイオン交換樹脂による軟化処理も不要であり、脱乳糖操作が簡便である。

#### 実施例 3

##### クワルクホエー (quark whey) の脱塩

実施例 1 と同じ装置にて除イオン交換樹脂は表 5 に示す如き比率を有するものを各段に装填した。

まず、10% 濃度の乳糖溶液を稀釈液に入れ、実施例 1 と同じく 1 時間脱塩し、乳糖の濃縮液への移行がほとんどないことを確認した。続いて、脱

乳糖より作成したクワルクホエーの 90% 脱塩を行なった。

なおクワルクホエーの作成は次の通りであつた。脱脂乳 100 部を 80℃、10 分の殺菌を行ない、20℃ に冷却した。別にクエン酸ナトリウム 200

g を 25% 濃度で、塩化カルシウム 10 g を 2.5% 濃度で、リン酸を 0.5% 濃度で溶解し、添加した。次いで常通り作成した Leuconostoc citrovorum 及び Streptococcus cremoris の 1 ;

1 スターター 5 部を添加し、20℃ にて培養させた。約 14 時間後、クラリファイヤーにてカードを分離し、pH 4.7 濃度 0.67% のクワルクホエー (組成: 全固形分 5.90%, 乳糖 4.55%, 灰分 0.80%) を得た。

脱塩の結果、脱塩液を上記クワルクホエーを 1 時間当り 2.96 g の割合で、生成した脱塩クワルクホエーは 1 時間当り 33.7 g (組成: 全固形分 4.53%, 乳糖 3.95%, 灰分 0.07%) であり、pH は 5.6 となつた。この脱塩クワルクホエーは、このまま、通常の殺菌 (85℃、10 分)、濃縮、乾燥の工程にかけて何ら問題がなく、

ホエー粉末を得ることができた。また、脱塩による乳糖の損失率は 0.6 % と低かつた。

この時の運転条件及び試験結果を示せば表 5 の通りである。この脱塩試験においてはホエー及び濃縮の pH 調整は不要であり、イオン交換膜への新白及び無機スクールの生成は認められなかつた。

線に対応)を使用してホエーの脱塩を実施した場合の脱塩時間と脱塩率(百分の除去率)、及び pH 変化、との関係をそれぞれ示す。

代 表 人 三 宅 正 夫

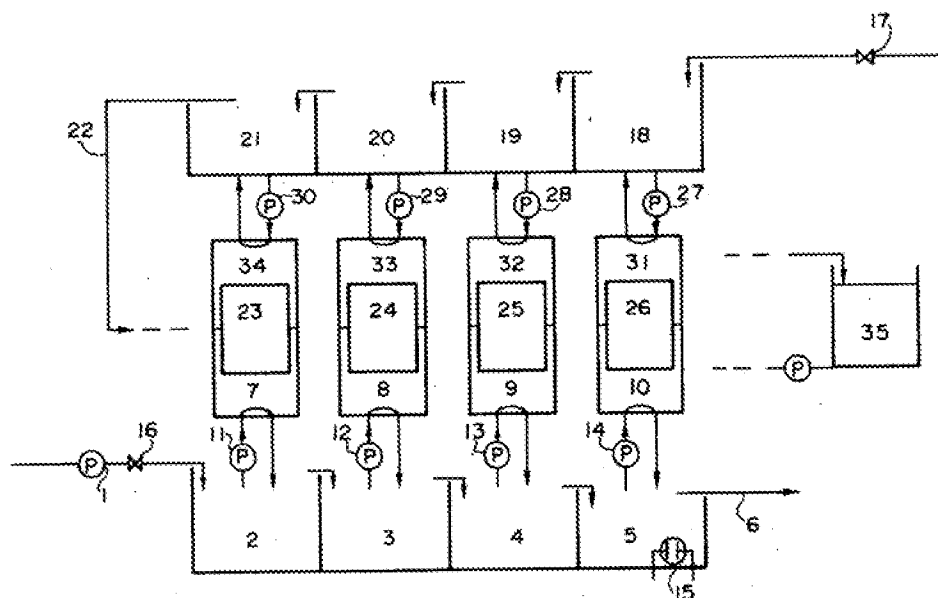
表 5

	1 段	2 段	3 段	4 段
陰イオン交換膜輸率	0.98	0.98	0.75	0.65
各段ホエー到達脱塩率(%)	4.6	6.9	8.2	9.0
クワルクホエー pH	4.9	5.2	5.5	5.6
濃 縮 液 pH	4.9	5.3	5.5	5.8
乳糖損失率(%)	< 0.1	0.3	0.2	0.1

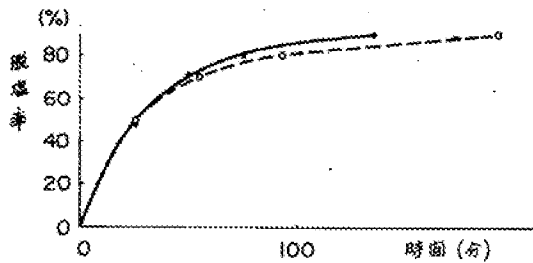
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の方法の実施に使用できる装置の一例のフローシートである。第 2 図及び第 3 図は、陰イオン交換膜として、陰イオン輸率の高い膜(彼線に対応)及び陰イオン輸率の低い膜(実

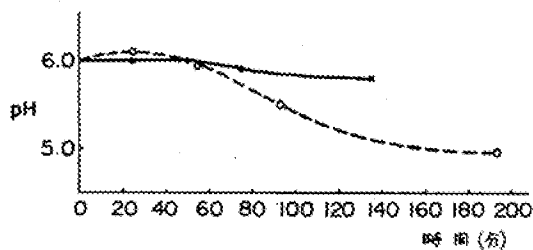
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特開 51- 51548 (8)

4. 前記以外の発明者及び特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 <sup>東京都大田区中央 5-10-12</sup>  
氏 名 小 此 木 成 夫

(2) 特許出願人

住 所 東京都港区芝五丁目 33 番 1 号  
名 称 (512) 森永乳業株式会社  
代表者 福 生 平 八

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 12 月 21 日

特 許 庁 長 官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 49 年 特 許 願 第 124879 号

2. 発明の名称

乳あるいはホエーの連続的脱塩方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区有楽町 1 丁目 5 番地  
氏 名 (5930) 弁 理 士 三 宅 正 夫

4. 代 理 人 三 宅 正 夫

住 所 東京都千代田区有楽町 1 丁目 5 番地  
有楽町ビル 405 号室 電話 (212) 7830 番  
氏 名 (5930) 弁 理 士 三 宅 正 夫

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の 対 象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補 正 の 内 容

明細書第 2 頁末より第 3 行「難溶性水酸化物が沈着し、」を  
「難溶性水酸化物や塩が沈着し、」と訂正する。